

Übergangsmetall- und Lanthanoid-Komplexe von 1,4,7,10-Tetraallyl- und 1,4,7,10-Tetra-3-butenyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan

Transition Metal and Lanthanide Complexes of 1,4,7,10-Tetraallyl- and 1,4,7,10-Tetra-3-butenyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane

Herbert Schumann, Katharina Kuse, Markus Hummert und Joachim Pickardt

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. H. Schumann. Fax: +49 30 31422168.
E-mail: Schumann@tu-berlin.de

Z. Naturforsch. **2009**, *64b*, 93 – 100; received November 12, 2008

Professor Otto J. Scherer zum 75. Geburtstag gewidmet

1,4,7,10-Tetraazacyclododecane (**1**) reacts with allylbromide and 3-butenylbromide giving 1,4,7,10-tetraallyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (TAC) (**2a**) and 1,4,7,10-tetra-3-butenyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (TBC) (**2b**), respectively. Compounds **2a** and **2b** react with FeCl_2 , CoCl_2 , RhCl_3 , NiCl_2 , CuBr_2 , and TmCl_3 forming the complexes $[\text{FeCl}(\text{TAC})]\text{Cl}$ (**3a**), $[\text{FeCl}(\text{TBC})]\text{Cl}$ (**3b**), $[\text{CoCl}(\text{TAC})]\text{Cl}$ (**4**), $[\text{RhCl}(\text{TAC})]\text{Cl}_2$ (**5**), $[\text{NiCl}(\text{TAC})]\text{Cl}$ (**6a**), $[\text{NiCl}(\text{TBC})]\text{Cl}$ (**6b**), $[\text{CuBr}(\text{TAC})]\text{Br}$ (**7**), $[\text{TmCl}(\text{TAC})]\text{Cl}_2$ (**8a**), and $[\text{TmCl}(\text{TBC})]\text{Cl}_2$ (**8b**). The reaction of **6a** with an excess of CuCl affords a coordination polymer in which $[\text{NiCl}(\text{TAC})]^+$ cations are connected by $[\text{Cu}_6\text{Cl}_8]^{2-}$ anions (**9**). The ^1H and ^{13}C NMR spectra of **2a**, **2b**, **5**, and **6a**, as well as the single crystal X-ray structures of **2a** · **3HCl**, **6a**, **6b**, **7**, and **9** are reported and discussed.

Key words: Tetraazacyclododecane, Cobalt, Copper, Iron, Nickel, Rhodium, Thulium, Complexes

Einleitung

Cyclische Amine wie 1,4,7-Triazacyclononan [1] oder 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan [2] und vor allem deren an den Stickstoffatomen mit Carboxylatgruppen substituierte Derivate, wie 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure (DOTA) [3], bilden als mehrzählige Liganden mit fast allen Metallen in wässriger Lösung thermodynamisch und kinetisch äußerst stabile Komplexe. So bildet beispielsweise DOTA in wässriger Lösung mit Gadolinium(III)-Kationen das komplexe Anion $[\text{Gd}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$, in dem das Gadoliniumatom durch Koordination von vier Stickstoffatomen, vier Carboxylatanionen und einem Wassermolekül wie in einem Käfig gefangen gehalten und gleichzeitig die für Gd(III) ideale Koordinationszahl 9 erreicht wird [4]. Der schnelle Austausch der Wassermoleküle zwischen den einzelnen Komplexanionen ermöglicht die Verwendung dieser Substanz im medizinischen Bereich als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (MRT) [5]. Vielfach dienen die auf cyclischen Ligandensystemen basieren-

den Metallkomplexe auch als Modelle für das Studium der Protein-Metall-Bindungsstellen in biologischen Systemen [1–3], als selektive Komplexbildner für Metallionen [4–8] wie etwa bei der therapeutischen Behandlung von Metallvergiftungen [9,10], als Radiopharmaka in der Nuklearmedizin [11,12], als Leuchtsonden oder Schalter [13] oder zur Spaltung von RNA [14]. Makrocyclische Komplexe mit einem substituierten Cyclensystem weisen darüberhinaus anti-Tumor- oder anti-HIV-Aktivitäten auf [15–18].

Besonderes Interesse gilt seit einiger Zeit der Entwicklung bifunktionaler Liganden, die einerseits in der Lage sind, durch harte Lewis-basische Donoratome elektropositive Übergangsmetalle zu chelatisieren und andererseits über weiche Lewis-basische funktionelle Gruppen elektronenreiche Übergangsmetalle wie Rhodium oder Iridium zu binden [19]. So haben Baker *et al.* auf das Metathesepotential von Komplexen alkenylfunktionalisierter 1,4,7-Triazacyclononane hingewiesen [20].

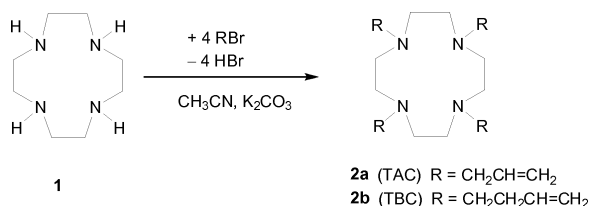
An dieser Stelle berichten wir über die im Rahmen unserer Arbeiten zur Synthese funktionalisier-

ter Tetraazacyclododecane durchgeführte Darstellung und Charakterisierung zweier tetraalkenylsubstituierter Derivate und einiger ihrer Metallkomplexe.

Synthese und Eigenschaften

Synthese der Liganden ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)₄ (**2a**) und ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)₄ (**2b**)

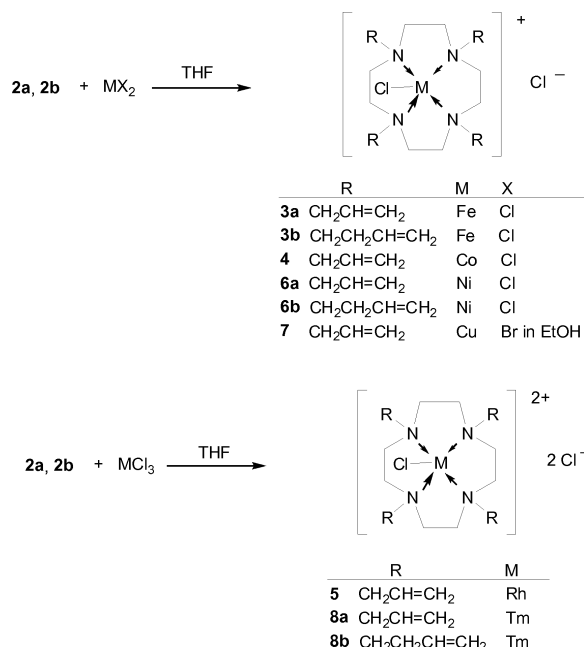
Die Synthese von 1,4,7,10-Tetraallyl- (**2a**, TAC) und 1,4,7,10-Tetra-3-butenyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**2b**, TBC) gelingt durch direkte Alkylierung von 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (**1**) mit Allyl- bzw. 3-Butenylchlorid in siedendem Acetonitril (Schema 1). Nach säulenchromatographischer Trennung von mono-, di- und trialkylierten Nebenprodukten werden die Liganden in 80 bis 90 % Ausbeute als farblose Öle gewonnen. Die Elementaranalysen sowie die IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von **2a** und **2b** und das Massenspektrum von **2b** bestätigen die Zusammensetzung und Konstitution der beiden Verbindungen. Während das ¹H-NMR-Signal für die Protonen des Ringsystems von **2a** und **2b** nur geringfügig gegenüber dem entsprechenden Signal des unsubstituierten Cyclens (2.69 ppm) verschoben ist [21], zeigt das ¹³C-NMR-Signal für die Ringkohlenstoffatome gegenüber dem Signal des unsubstituierten Cyclens jeweils eine Verschiebung um 3 ppm zu tieferem Feld.



Schema 1.

Synthese der Komplexe [$\text{FeCl}(\text{TAC})$] Cl (**3a**), [$\text{FeCl}(\text{TBC})$] Cl (**3b**), [$\text{CoCl}(\text{TAC})$] Cl (**4**), [$\text{RhCl}(\text{TAC})$] Cl_2 (**5**), [$\text{NiCl}(\text{TAC})$] Cl (**6a**), [$\text{NiCl}(\text{TBC})$] Cl (**6b**), [$\text{CuBr}(\text{TAC})$] Br (**7**), [$\text{TmCl}(\text{TAC})$] Cl_2 (**8a**) und [$\text{TmCl}(\text{TBC})$] Cl_2 (**8b**)

Die Liganden 1,4,7,10-Tetraallyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**2a**, TAC) und 1,4,7,10-Tetra-3-butenyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**2b**, TBC) reagieren mit FeCl_2 , CoCl_2 , $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, NiCl_2 und $\text{TmCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ in THF bzw. mit CuBr_2 in Ethanol bei erhöhten Temperaturen im Verlauf mehrerer Stunden



Schema 2.

unter Bildung von [$\text{FeCl}(\text{TAC})$] Cl (**3a**), [$\text{FeCl}(\text{TBC})$] Cl (**3b**), [$\text{CoCl}(\text{TAC})$] Cl (**4**), [$\text{RhCl}(\text{TAC})$] Cl_2 (**5**), [$\text{NiCl}(\text{TAC})$] Cl (**6a**), [$\text{NiCl}(\text{TBC})$] Cl (**6b**), [$\text{CuBr}(\text{TAC})$] Br (**7**), [$\text{TmCl}(\text{TAC})$] Cl_2 (**8a**) und [$\text{TmCl}(\text{TBC})$] Cl_2 (**8b**). Die als farblose (**3a**, **3b**, **4**), hellbraune (**5**), hellgrüne (**6a**), dunkelgrüne (**6b**), blaue (**7**) oder beigefarbene Feststoffe (**8a**, **8b**) ausfallenden Verbindungen werden in Ausbeuten zwischen 40 und 80 % isoliert (Schema 2). Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass bei **6a** [$\text{NiCl}(\text{TAC})$] $^+$, bei **6b** [$\text{NiCl}(\text{TBC})$] $^+$ und bei **7** [$\text{CuBr}(\text{TAC})$] $^+$ als Kationen und Cl^- bzw. Br^- als Anionen vorliegen. Wir nehmen deshalb an, dass die röntgenographisch nicht untersuchten Komplexe eine analoge Molekülstruktur besitzen.

Die von den Komplexen in D_2O und [D_8] DMSO (**5**, **6a**) aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen Signale und Signalgruppen, die sich durch Vergleich mit den Spektren des freien Cyclens **2a** eindeutig zuordnen lassen.

In den Absorptionsspektren der beiden Thuliumkomplexe **8a** und **8b**, aufgenommen in wässriger Lösung (10^{-2} bzw. 10^{-3} M), treten Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 310$ nm (**8a**) bzw. 255 und 334 nm (**8b**) auf. Nach Anregung mit UV-Strahlung ($\lambda_{\text{Ex1}} = 240$ nm und $\lambda_{\text{Ex2}} = 310$ nm bei **8a** und $\lambda_{\text{Ex}} = 433$ nm bei **8b**) ist ein Fluoreszieren der beiden Verbindungen entsprechend $\lambda_{\text{Fl1}} = 252$ nm ($I = 29.2$) und $\lambda_{\text{Fl2}} = 350$ nm ($I =$

40.8) für **8a** und $\lambda_{\text{FI}} = 486 \text{ nm}$ ($I = 19.0$) für **8b** zu beobachten.

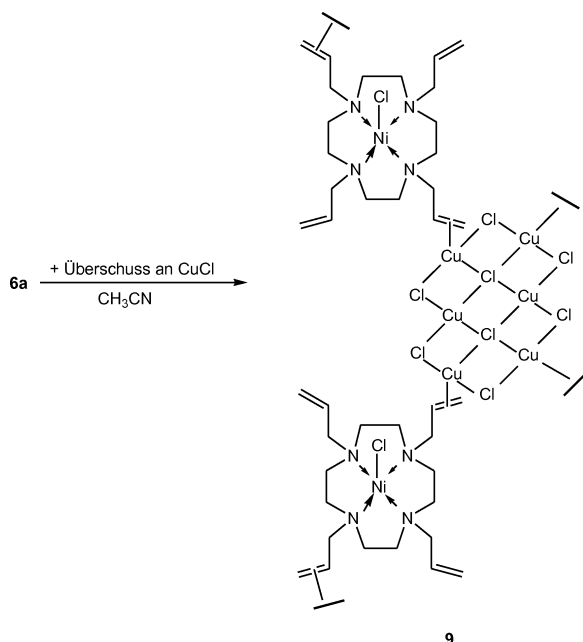
Die Ergebnisse cyclovoltammetrischer Messungen an den Eisenkomplexen **3a** und **3b** sowie dem Rhodiumkomplex **5** verweisen auf $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ bzw. $\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}^{4+}$ Oxidationsprozesse, während im Falle des Cobaltkomplexes **4** eine irreversible Reduktion $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{1+}$ angezeigt wird. Über diese elektrochemischen Untersuchungen wird an anderer Stelle gesondert und ausführlich berichtet.

Bildung von $\{[\text{NiCl}(\text{TAC})]_2[\text{Cu}_6\text{Cl}_8]\}_n$ (**9**)

Die bei Raumtemperatur unter Stickstoff in absolutem Acetonitril durchgeführte eintägige Umsetzung von $[\text{NiCl}(\text{TAC})]\text{Cl}$ (**6a**) mit überschüssigem CuCl liefert nach entsprechender Aufarbeitung des Reaktionsgemischs dunkelgrüne, rautenförmige Kristalle, die sich erst oberhalb 220°C zersetzen. Die Röntgenstrukturanalyse von einem dieser Kristalle zeigte, dass sich ein Koordinationspolymer gebildet hat, in dem $[\text{NiCl}(\text{TAC})]$ Einheiten über einen $[\text{Cu}_6\text{Cl}_8]$ -Cluster miteinander vernetzt sind (Schema 3). Die Kristalle zeigen im ^1H -NMR-Spektrum drei breite Multipletts bei 8.84, 11.67 und 13.81 ppm.

Röntgenstrukturanalysen

1,4,7,10-Tetraallyl-1,4,7,10-tetraazacyclododekan (**2a**) wird aus Ethanol/Wasser als Hydrochlorid



Schema 3.

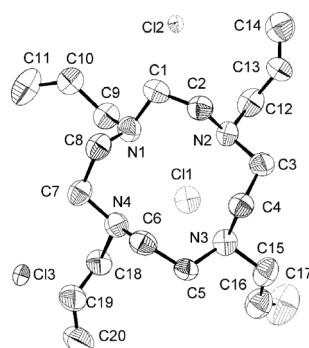


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a·3HCl** (Auslenkungsellipsoide mit 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Bindungslängen und -winkel liegen im Erwartungsbereich.

2a·3HCl in Form farbloser Kristalle erhalten. Sie kristallisieren monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die C–N-Einfachbindungslängen liegen im Mittel bei 1.488 \AA . Die terminalen C=C Bindungen der Allylsubstituenten zeigen eine Länge von 1.26 \AA und sind damit etwas kürzer als der durchschnittliche Wert von 1.299 \AA für C=C-Doppelbindungen. Die terminalen C-Atome der Allylketten sind geringfügig fehlgeordnet, was sich in großen Auslenkungsparametern äußert. Cl(1), das Chloratom eines der drei HCl Moleküle, liegt etwa 3 \AA über dem Ringzentrum mit dem kürzesten Abstand zu N(3) (3.17 \AA) (Abb. 1).

$[\text{NiCl}(\text{TAC})]\text{Cl}$ (**6a**) kristallisiert aus Acetonitril in Form dunkelgrüner Kristalle in der monokli-

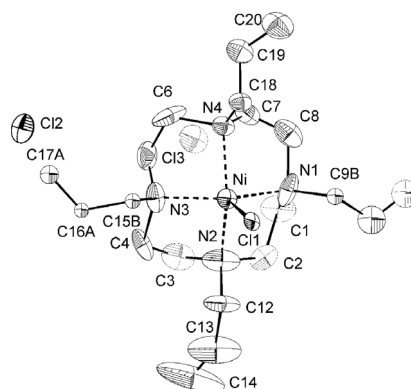


Abb. 2. Molekülstruktur von **6a** (Auslenkungsellipsoide mit 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ni–N(1) $2.064(13)$, Ni–N(2) $2.072(13)$, Ni–N(3) $2.053(11)$, Ni–N(4) $2.086(12)$, Ni–Cl(1) $2.365(7)$; N(1)–Ni–N(2) $84.9(7)$, N(1)–Ni–N(3) $147.9(4)$, N(1)–Ni–N(4) $85.6(6)$, N(2)–Ni–N(3) $86.1(6)$, N(2)–Ni–N(4) $148.2(4)$, N(3)–Ni–N(4) $86.1(5)$, N(1)–Ni–Cl(1) $104.2(3)$, N(2)–Ni–Cl(1) $105.0(3)$, N(3)–Ni–Cl(1) $107.9(3)$, N(4)–Ni–Cl(1) $106.7(3)$.

nen zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$. Die Allyl-Seitenketten sind zum Teil stark fehlgeordnet. Als einzig verlässlicher Wert für die C=C-Doppelbindungslänge kann der Abstand von 1.314 Å zwischen C(19) und C(20) angesehen werden. Das Nickelatom liegt 0.563 Å über der von den vier Stickstoffatomen gebildeten Ebene und befindet sich innerhalb einer quadratischen Pyramide, gebildet aus den vier Stickstoffatomen an den Ecken der Basisfläche und dem Chloratom Cl(1) an der Spitze. Der mittlere Ni–N Abstand beträgt 2.069 Å und der Abstand Ni–Cl(1) 2.365(7) Å. Der Abstand zwischen dem Nickelatom und Cl(2) ist mit 4.809(1) Å zu lang, um im Sinne einer koordinativen Bindung interpretiert werden zu können (Abb. 2).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[\text{NiCl}(\text{TBC})]\text{Cl}$ (**6b**) erhält man durch Kristallisation aus Methanol. Sie kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Analog zur Molekülstruktur von **6a** ist das Nickelatom im Molekül **6b** fünffach koordiniert und befindet sich innerhalb einer quadratischen Pyramide, in der die Ecken der Basisfläche von den vier N-Atomen eingenommen werden, und die Spitze von einem Chloratom besetzt ist. Der Abstand des Nickelatoms von der Grundfläche der Pyramide beträgt 0.575 Å und besitzt damit nahezu den gleichen Wert wie der entsprechende Abstand in Verbindung **6a**. Der Abstand Ni–Cl(1) ist dagegen etwas kleiner wie

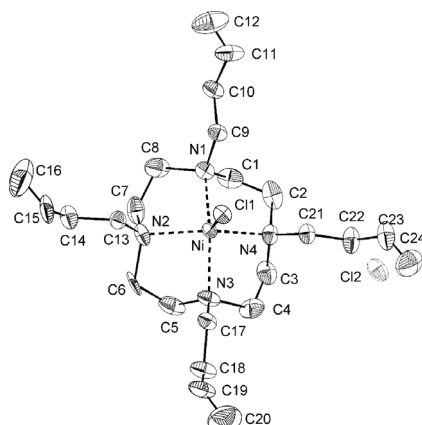


Abb. 3. Molekülstruktur von **6b** (Auslenkungsellipsoide mit 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–N(1) 2.094(6), Ni–N(2) 2.096(6), Ni–N(3) 2.107(6), Ni–N(4) 2.090(6), Ni–Cl(1) 2.272(2); N(1)–Ni–N(2) 86.7(3), N(1)–Ni–N(3) 148.1(2), N(1)–Ni–N(4) 85.2(3), N(2)–Ni–N(3) 85.5(3), N(2)–Ni–N(4) 148.2(2), N(3)–Ni–N(4) 85.3(3), N(1)–Ni–Cl(1) 105.3(2), N(2)–Ni–Cl(1) 105.8(2), N(3)–Ni–Cl(1) 106.6(2), N(4)–Ni–Cl(1) 106.0(2).

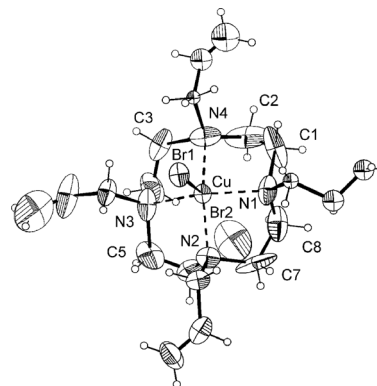


Abb. 4. Molekülstruktur von **7** (Auslenkungsellipsoide mit 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)–Cu(1) 2.060(16), N(2)–Cu(1) 2.031(16), N(3)–Cu(1) 2.049(16), N(4)–Cu(1) 2.103(16), Br(1)–Cu(1) 2.530(3); N(1)–Cu(1)–N(2) 87.9(8), N(1)–Cu(1)–N(3) 147.9(7), N(1)–Cu(1)–N(4) 83.9(8), N(2)–Cu(1)–N(3) 84.8(8), N(2)–Cu(1)–N(4) 148.9(6), N(3)–Cu(1)–N(4) 86.4(9), N(1)–Cu(1)–Br(1) 108.4(5), N(2)–Cu(1)–Br(1) 105.1(4), N(3)–Cu(1)–Br(1) 103.7(5), N(4)–Cu(1)–Br(1) 105.9(4).

in **6a** und beträgt 2.272(2) Å. Auch in dieser Verbindung weisen die Kohlenstoffatome der Seitenketten mit zunehmendem Abstand vom jeweiligen Stickstoffatom größer werdende Auslenkungskoeffizienten auf, so dass eine Diskussion der C–C-Bindungslängen der Butenylsubstituenten nicht sinnvoll erscheint (Abb. 3).

$[\text{CuBr}(\text{TAC})]\text{Br}$ (**7**) kristallisiert aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch in Form blauer monokliner Kristalle der Raumgruppe $C2/c$. In jeder Elementarzelle sind acht Formeleinheiten enthalten. Auch hier sind die Allylketten zum Teil stark fehlgeordnet, und damit ist eine Diskussion der darin vorliegenden Bindungslängen wenig sinnvoll. In Abb. 4 sind diese Ketten deshalb idealisiert dargestellt. Wie in **6a** und **6b** liegt das Kupferatom in Komplex **7** fünffach koordiniert vor und ist quadratisch pyramidal von den vier die Basis der Pyramide bildenden Stickstoffatomen des TAC-Liganden und dem Bromatom [Br(1)] an der Pyramidenspitze umgeben. Der Abstand des Kupferatoms von der Basisfläche beträgt 0.560 Å. Der mittlere Cu–N-Abstand hat einen Wert von 2.061 Å, und der Abstand Cu–Br(1) entspricht 2.530(3) Å. Br(2) ist vom Komplexkation zu weit entfernt, um mit ihm in diskrete Wechselwirkung treten zu können.

$\{[\text{NiCl}(\text{TAC})]_2[\text{Cu}_6\text{Cl}_8]\}_n$ (**9**) kristallisiert aus Acetonitril in Form dunkelgrüner rautenförmiger Kristalle der triklinen zentrosymmetrischen Raumgrup-

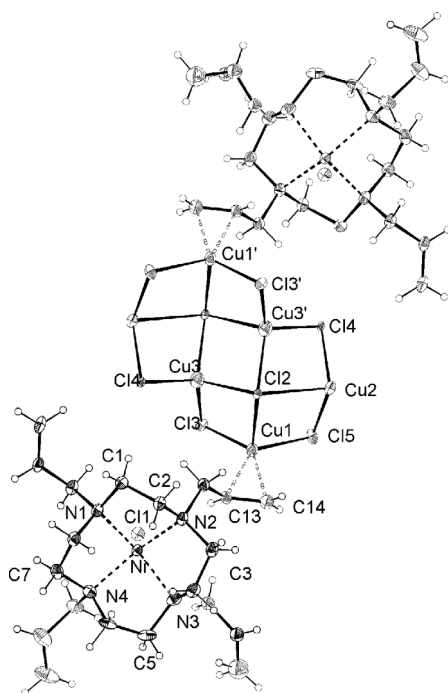


Abb. 5. Ausschnitt aus der Koordinationspolymernetzwerk von **9** (Auslenkungsellipsoide mit 35 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni–N(1) 2.091(5), Ni–N(2) 2.120(5), Ni–N(3) 2.078(5), Ni–N(4) 2.122(6), Ni–Cl(1) 2.279(2), Cu(1)–Cl(2) 2.605(2), Cu(1)–Cl(3) 2.323(2), Cu(1)–Cl(5) 2.340(2), Cu(2)–Cl(4) 2.310(2), Cu(2)–Cl(5) 2.287(2), Cu(3)–Cl(2) 2.484(2), Cu(3)–Cl(3) 2.341(2), Cu(3)–Cl(4) 2.351(2), Cu(1)–C(13) 2.106(6), Cu(1)–C(14) 2.071(7); N(1)–Ni–N(2) 85.8(2), N(1)–Ni–N(3) 147.3(2), N(1)–Ni–N(4) 85.4(2), N(2)–Ni–N(3) 85.3(2), N(2)–Ni–N(4) 147.6(2), N(3)–Ni–N(4) 85.4(2), N(1)–Ni–Cl(1) 105.8(2), N(2)–Ni–Cl(1) 110.1(2), N(3)–Ni–Cl(1) 106.8(2), N(4)–Ni–Cl(1) 102.3(2), Cl(2)–Cu(1)–Cl(3) 100.68(5), Cl(2)–Cu(1)–Cl(5) 97.59(5), Cl(3)–Cu(1)–Cl(5) 107.06(6), Cl(2)–Cu(2)–Cl(4) 99.26(6), Cl(2)–Cu(2)–Cl(5) 92.62(6), Cl(4)–Cu(2)–Cl(5) 110.11(6), Cl(2)–Cu(3)–Cl(3) 103.80(6), Cl(2)–Cu(3)–Cl(4) 108.37(6), C(13)–Cu(1)–C(4) 38.8(3).

pe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Pro Formeleinheit ist ein fehlgeordnetes Acetonitrilmolekül im Kristall enthalten. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Komplexen ist **9** polymer aufgebaut. Es besteht aus $[\text{NiCl}(\text{TAC})]^+$ -Einheiten, die über zwei ihrer vier Allylgruppen einwertige Kupferionen koordinieren. Diese sind ihrerseits Bestandteil von $[\text{Cu}_6\text{Cl}_8]^{2-}$ -Clustern. Auf diese Weise werden Bänder gebildet, die sich ungefähr in Richtung der *a*-Achse durch den Kristall ziehen (Abb. 5). Der geringste Abstand zwischen zwei Bändern besteht zwischen den Atomen Cl(3) und Ni und beträgt 4.895 Å. Die Geo-

metrie der $[\text{NiCl}(\text{TAC})]^+$ -Kationen entspricht der tetragonal pyramidalen Geometrie der bereits beschriebenen Ni-Komplexe **6a** und **6b**. Der mittlere Ni–N-Abstand ist jedoch etwas größer und beträgt 2.103 Å. Damit einher geht auch ein größerer Abstand des Nickelatoms zu der von den vier Stickstoffatomen gebildeten Basisebene der Pyramide von 0.590 Å. Die Ni(1)–Cl(1) Bindung ist mit 2.279(1) Å etwas kürzer als im monomeren Komplex **6a**. Die $[\text{Cu}_6\text{Cl}_8]^{2-}$ -Cluster zeigen sesselartige Konformation mit zentrosymmetrischer Atomanordnung. Cu(3) ist ausschließlich von vier Chloratomen umgeben, während Cu(1) und Cu(2) jeweils neben den Bindungen zu drei Chloratomen eine koordinative Bindung zu einer terminalen C=C-Doppelbindung unterschiedlicher $[\text{NiCl}(\text{TAC})]^+$ -Einheiten aufweisen. Die Koordination des Olefins an Cu(1) erfolgt *side-on*. Die Abstände von Cu(1) zu den Kohlenstoffatomen C(13) und C(14) der Allyl-Doppelbindung betragen 2.106(6) bzw. 2.071(7) Å. Ähnliche Werte wurden für den Cu^+ -Ethen-Komplex $\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3](\text{C}_2\text{H}_4)$ mit 2.023(5)/2.004(6) Å gefunden [22]. Die Cu–Cl-Abstände liegen zwischen 2.29 und 2.84 Å.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit sorgfältig getrockneten und entgastem Lösemitteln in Schlenk-Kolben in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. CoCl_2 , CuCl , CuBr_2 , FeCl_2 , NiCl_2 und $\text{TmCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ wurden von Aldrich bezogen, $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ wurde von der Degussa AG zur Verfügung gestellt. $(\text{HNCH}_2\text{CH}_2)_4$ (Cyclen) wurde aus $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ nach Literaturvorschriften [23–26] hergestellt. ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker ARX 200 und ARX 400 (200/400 bzw. 50.32/100.64 MHz), δ in ppm gegen TMS. IR: Magna System 750, Nicolet, He-Ne-Laser in KBr. UV/VIS: Perkin Elmer Lambda 20, Software: UV WINLAB V.4, $\lambda = 190\text{--}900$ nm. Fluorimetrie: Shimadzu RF-1502. Cyclovoltammetrie: $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ (Leitelektrolyt $c = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$), Sweep rate: 200 mV/s; Ag/AgCl/KCl gesättigt (Bezugselektrode), Pt-Arbeitslektrode (2 mm), Pt-Stab (Hilfselektrode). CH-Analysen: Perkin-Elmer 240C CHNS/O Analyzer.

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ (**2a**)

Zu einer Lösung von 1.21 g (7.02 mmol) $(\text{HNCH}_2\text{CH}_2)_4$ in 50 mL CH_3CN werden 3.88 g (28.09 mmol) getrocknetes K_2CO_3 gegeben und das Gemisch auf 60 °C erwärmt. Zu diesem Gemisch wird im Verlauf von 80 min eine Lösung von frisch destilliertem $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (3.74 g, 30.9 mmol) in 20 mL CH_3CN getropft, die Mischung 3 h auf 80 °C erhitzt und anschließend 14 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vacuum abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und die filtrierte organische Phase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 , Filtration und Abtrennung des Lösemittels im Vacuum verbleibt **2a** als farbloses Öl, das säulenchromatographisch über Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 3 : 1) gereinigt wird. Ausbeute: 1.9 g (81 %). – IR (KBr): $\nu = 1638$ ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} . – ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.64$ (s, 16 H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$), 3.08 (d, $J = 6.84$ Hz, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.92 (d, 4 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.08 (d, 4 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.40–5.68 (m, 4 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). – ^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 49.15$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 56.04 ($\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_3$), 120.71 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.55 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). – $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_4$ (332.53): ber. C 72.24, H 10.91, N 16.85; gef. C 72.54, H 11.02, N 16.64.

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ (**2b**)

Analog zur Synthese von **2a** werden 1.00 g (5.81 mmol) (HNCH_2CH_2)₄ in 50 mL CH_3CN gelöst und in Gegenwart von 3.32 g (24.0 mmol) K_2CO_3 mit 3.21 g (23.8 mmol) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ in 15 mL CH_3CN zur Reaktion gebracht und das Reaktionsgemisch 14 h unter Rückfluss erhitzt. Nach entsprechender Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erhält man eine sich in 2 Phasen trennende ölige Flüssigkeit. Die farblose Phase, bestehend aus reinem **2b**, wird abdekantiert, und die zweite Phase, bestehend aus verunreinigtem Produkt, wird säulenchromatographisch gereinigt ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 1 : 2) und mit der ersten Phase vereinigt. Ausbeute: 1.97 g (88 %). – IR (KBr): $\nu = 1640$ ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} . – ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.14$ –2.29 (q, 8 H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_3$), 2.42–2.54 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_5$), 2.65 (s, 16 H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$), 4.91–5.13 (dq, 8 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.69–5.95 (dt, 4 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). – ^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.68$ ($\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_3$), 52.15 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 55.37 ($\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_5$), 115.27 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 137.17 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). – MS (EI, 162 °C): m/z (%) = 193 (78) $[\text{M}/2 - \text{H}]^+$, 167 (10) $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{CH}_2)_2 + \text{H}]^+$, 98 (68) $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{CH}_2)_2 - \text{H}]^+$, 70 (19) $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_7) + \text{H}]^+$. – $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_4$ (388.63): ber. C 74.17, H 11.41, N 14.42; gef. C 74.28, H 11.56, N 14.53.

$[\text{FeCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4]\text{Cl}$ (**3a**)

Zu 0.11 g (0.33 mmol) **2a**, gelöst in 10 mL THF, werden 0.04 g (0.33 mmol) FeCl_2 gegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren 12 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das als farbloser Niederschlag ausgefallene **3a** unter Luftausschluss abfiltriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.08 g (53 %). – Schmp.: 210 °C. – $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{FeN}_4$ (459.28): ber. C 52.30, H 7.90, N 12.20; gef. C 53.05, H 8.12, N 12.47.

$[\text{FeCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4]\text{Cl}$ (**3b**)

In Analogie zur Darstellung von **3a** wird farbloses **3b** durch Umsetzung von 1.01 g (2.60 mmol) **2b** mit 0.36 g

(2.84 mmol) FeCl_2 in 50 mL THF erhalten. Ausbeute: 0.61 g (46 %). – $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{FeN}_4$ (515.38): ber. C 55.93, H 8.61, N 10.87; gef. C 56.24, H 8.86, N 11.12.

$[\text{CoCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4]\text{Cl}$ (**4**)

In Analogie zur Darstellung von **3a** wird farbloses **4** durch Umsetzung von 0.13 g (0.39 mmol) **2a** mit 0.05 g (0.39 mmol) CoCl_2 in 10 mL THF erhalten. Ausbeute: 0.08 g (43 %). – Schmp.: 216 °C. – $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CoN}_4$ (462.37): ber. C 51.95, H 7.85, N 12.12; gef. C 50.15, H 7.48, N 11.65.

$[\text{RhCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4]\text{Cl}$ (**5**)

In Analogie zur Darstellung von **3a** wird hellbraunes **5** durch Umsetzung von 0.27 g (0.81 mmol) **2a** mit 0.21 g (0.81 mmol) $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ in 20 mL THF erhalten. Ausbeute: 0.26 g (59 %). – Schmp.: > 300 °C (Zers.). – ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{DMSO}$): $\delta = 2.64$ –2.90 (m, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})$), 2.92–3.15 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.16–3.41 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.48–3.69 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_3$), 5.21–5.74 (m, 8 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.86–6.26 (m, 4 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). – $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{Rh}$ (541.79): ber. C 44.34, H 6.70, N 10.34; gef. C 44.20, H 6.89, N 10.52.

$[\text{NiCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4]\text{Cl}$ (**6a**)

In Analogie zur Darstellung von **3a** wird hellgrünes **6a** durch Umsetzung von 0.85 g (2.56 mmol) **2a** mit 0.35 g (2.70 mmol) NiCl_2 in 80 mL THF erhalten. Ausbeute: 0.99 g (81 %). – Schmp.: > 220 °C (Zers.). – ^1H -NMR (200 MHz, D_2O): $\delta = 2.89$ –3.17 (m, 16 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})$), 3.34–3.53 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_3$), 5.26–5.49 (m, 8 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.67–5.94 (m, 4 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). – ^1H -NMR; (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{DMSO}$): $\delta = 2.72$ –3.18 (m, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.20–3.60 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_3$), 5.04–5.47 (m, 8 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.74–6.20 (m, 4 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). – ^{13}C -NMR (200 MHz, D_2O): $\delta = 47.72$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 55.36 ($\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_3$), 124.69 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.55 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). – ^{13}C -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{DMSO}$): $\delta = 45.07$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 52.06 ($\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_3$), 119.71 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 126.54 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). – $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}$ (562.13): ber. C 51.98, H 7.85, N 12.12; gef. C 52.13, H 7.95, N 12.24.

$[\text{NiCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4]\text{Cl}$ (**6b**)

In Analogie zur Darstellung von **3a** wird dunkelgrünes **6b** durch Umsetzung von 0.25 g (0.64 mmol) **2b** mit 0.09 g (0.69 mmol) NiCl_2 in 70 mL THF erhalten. Ausbeute: 0.28 g (82 %). – Schmp.: > 220 °C (Zers.). – $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}$ (518.23): ber. C 55.62, H 8.56, N 10.81; gef. C 55.77, H 8.66, N 10.99.

$[\text{CuBr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4]\text{Br}$ (**7**)

In Analogie zur Darstellung von **3a** wird blaues **7** durch Umsetzung von 0.05 g (0.17 mmol) **2a** mit 0.04 g

Tabelle 1. Kristall- und Messparameter zu den Kristallstrukturanalysen.

Verbindung	2a · 3HCl	6a	6b	7	9
Formeleinheit	C ₂₀ H ₃₆ ClN ₄ × 3 HCl	C ₂₀ H ₃₆ Cl ₂ N ₄ Ni	C ₂₄ H ₄₄ Cl ₂ N ₄ Ni × CH ₃ OH	C ₂₀ H ₃₆ Br ₂ CuN ₄	C ₂₀ H ₃₆ Cl ₅ Cu ₃ N ₄ Ni × CH ₃ CN
<i>M_w</i> [g mol ⁻¹]	441.90	462.30	550.28	555.88	800.16
Kristallgröße [mm ³]	0.54 × 0.43 × 0.33	0.52 × 0.46 × 0.32	0.75 × 0.71 × 0.43	0.68 × 0.53 × 0.43	0.38 × 0.38 × 0.36
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1
<i>Z</i> (Formeleinheiten)	4	8	4	8	2
<i>a</i> [Å]	14.680(5)	35.008(3)	15.2977 (11)	35.4290 (17)	10.1562(3)
<i>b</i> [Å]	13.339(5)	10.5009(9)	8.1699(6)	10.4718(5)	11.0131(4)
<i>c</i> [Å]	12.525(5)	14.7668	24.6673 (16)	15.0516(8)	15.7114(5)
α [°]	90	90	90	90	103.5060(10)
β [°]	96.338(5)	111.771(5)	101.812	111.501(2)	95.2160(10)
γ [°]	90	90	90	90	114.4200(10)
<i>V</i> [Å ³]	2437.6(16)	5041.3(7)	3017.7(4)	5195.6(4)	1520.60(9)
<i>D_c</i> [g cm ⁻³]	1.204	1.374	1.211	1.503	1.737
Absorpt.koeff. [mm ⁻¹]	0.388	1.108	0.842	3.938	3.060
Absorpt.korr. <i>T_{max}</i> / <i>T_{min}</i>	0.8453 / 0.5988	0.8684 / 0.4915	0.9879 / 0.3615	0.94562 / 0.63329	0.46162 / 0.63329
<i>F</i> (000) [e]	952	22003	1184	2392	810
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\max}$ [°]	2.07 / 25.00	1.25 / 25.00	2.62 / 25.00	1.24 / 25.00	1.36 / 25.00
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 41 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-42 ≤ <i>h</i> ≤ 42 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflexe, gemessen	14938	15539	18415	16023	9558
Reflexe unabhängig	4281	4456	5323	4566	5325
<i>R_{int}</i>	0.1266	0.2198	0.1699	0.2125	0.0577
Daten/Restraints/Parameter	4281 / 0 / 245	4456 / 0 / 263	5323 / 0 / 291	4566 / 6 / 259	5325 / 0 / 383
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1.583	1.176	1.016	1.042	1.057
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.1566 / 0.3936	0.1186 / 0.3273	0.0818 / 0.1880	0.1161 / 0.3133	0.0604 / 0.1607
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.2009 / 0.4274	0.2052 / 0.3948	0.1508 / 0.2210	0.2405 / 0.3837	0.0727 / 0.1721
Restelektronend. [e Å ⁻³]	3.44 / -0.77	1.33 / -1.07	0.76 / -0.49	1.80 / -1.89	1.82 / -1.50

(0.17 mmol) CuBr₂ in 10 mL EtOH erhalten. Ausbeute: 0.04 g (42 %). – Schmp.: > 220 °C (Zers.). – C₂₀H₃₆Br₂CuN₄ (555.88): ber. C 43.21, H 6.53, N 10.08; gef. C 42.16, H 6.85, N 10.24.

[TmCl(CH₂CH₂NCH₂CH=CH₂)₄]Cl₂(H₂O)₆ (**8a**)

In Analogie zur Darstellung von **3a** wird beige farbenes **8a** durch Umsetzung von 0.25 g (0.75 mmol) **2a** mit 0.28 g (0.85 mmol) TmCl₃(H₂O)₆ in 20 mL THF nach 48 h Rühren des Reaktionsgemischs bei 60 °C und entsprechender Aufarbeitung erhalten. Ausbeute: 0.21 g (40 %). – Schmp.: > 250 °C (Zers.). – C₂₀H₄₈Cl₃N₄O₆Tm (715.91): ber. C 33.55, H 6.76, N 7.85; gef. C 32.67, H 5.45, N 7.10.

[TmCl(CH₂CH₂NCH₂CH₂CH=CH₂)₄]Cl₂ (**8b**)

In Analogie zur Darstellung von **3a** wird beige farbenes **8b** durch Umsetzung von 0.25 g (0.64 mmol) **2b** mit 0.24 g (0.75 mmol) TmCl₃(H₂O)₆ in 20 mL THF nach 24 h Rühren des Reaktionsgemischs bei 60 °C und entsprechender Aufarbeitung erhalten. Ausbeute: 0.36 g (84 %). – C₂₄H₄₄Cl₃N₄Tm (663.93): ber. C 43.42, H 6.68, N 8.44; gef. C 44.00, H 6.36, N 8.34.

[[NiCl(CH₂CH₂NCH₂CH=CH₂)₄]₂[CuCl]₆]_n (**9**)

Zu einer Lösung von 0.06 g (0.59 mmol) CuCl in 10 mL CH₃CN wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.07 g (0.15 mmol) **6a** in 10 mL CH₃CN getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, durch Abdestillieren des Lösemittels eingengt und dann von ungelösten Bestandteilen abfiltriert. Innerhalb von 48 h kristallisiert **9** aus der konzentrierten Lösung in Form dunkelgrüner, raufenförmiger Kristalle. Ausbeute: 0.05 g (42 %).

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **2a · 3HCl** konnten aus Wasser, von **7** aus Ethanol/Wasser, von **6a** und **9** aus Acetonitril und von **6b** aus Methanol erhalten werden. Sie wurden mit einem Diffraktometer Siemens SMART CCD unter Verwendung von MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator) bei 173 K untersucht. Die vorläufige Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte aus 45 "Frames" (Schrittweite 0.3° in ω). Die endgültigen Konstanten wurden durch Verfeinerung der Reflexe, die aus der Integration aller Frame-Daten erhalten wurden, ermittelt. Die Messung erfolgte mit einer Schrittweite von 0.3° in ω , einer Zählzeit von 5 s pro Frame und einem Kristall-

Detektor-Abstand von 3 cm unter Verwendung des Messprogramms SMART [27]. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Programms SAINT [27]. Es wurden empirische Absorptionskorrekturen (SADABS [28]) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97 [29]), die Verfeinerung mit SHELXTL [30]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden im Allgemeinen anisotrop verfeinert. Bei einigen Strukturen wurden die Atome fehlgeordneter Bereiche nur isotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit konstanten isotropen Temperaturfaktoren ($U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ \AA}^2$) in idealisierten Positionen berechnet. Das Programm DIAMOND [31] wurde für die Strukturdarstellung verwendet. In Tabelle 1 sind die Kristalldaten und Messparameter zusammengefasst. Aufgrund fehlgeordneter Lösemittelmoleküle in den Kristallen und Fehlordnungen der Alkylketten in den Molekülen weisen die Strukturbestimmungen teilweise recht schlechte *R*-Werte auf. Die Abstände für die C–C- und C–N-Bindungen liegen jedoch bei al-

len Verbindungen im Erwartungsbereich für derartige Bindungen, durch Fehlordnung abweichend erscheinende Bindungslängen werden nicht diskutiert. Die Molekülstrukturen der Verbindungen sind in Abb. 1–5 dargestellt, dabei sind zum Teil Wasserstoffatome und Atome auf Splitpositionen (bei fehlgeordneten Bereichen) der Übersichtlichkeit halber weggelassen. In den Legenden zu den Abb. sind einige wichtige Bindungslängen und -winkel angegeben.

CCDC 710630 (**2a**), 710631 (**6a**), 710632 (**6b**), 710633 (**7**), bzw. 710634 (**9**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Wir danken Frau Priv.-Doz. Dr. Petra Escarpa-Gaede für die Aufnahme der Cyclovoltogramme, der Degussa AG für $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] E. Kimura, T. Koike, *Chem. Commun.* **1998**, 1495.
- [2] E. Kimura, T. Koike, M. Shionoya, *Struct. Bonding* **1997**, 89, 1.
- [3] E. Kimura, T. Koike, *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 44, Academic Press, New York, **1996**, p. 229.
- [4] S. Blain, P. Appriou, H. Chaumeil, H. Handel, *Anal. Chim. Acta* **1990**, 232, 331.
- [5] E. Kimura, T. Koike, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 179.
- [6] J. C. Bousquet, S. Saini, D. D. Stark, P. F. Hahn, M. Nigam, J. Wittenberg, J. Ferrucci, *Radiology* **1988**, 166, 693.
- [7] H. Tsubuke, T. Yoden, T. Iwachido, M. Zenki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1069.
- [8] H. F. Handel, R. Muller, R. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 514.
- [9] R. A. Bullman, *Struct. Bonding* **1987**, 41.
- [10] D. Bryce-Smith, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, 15, 93.
- [11] Y. H. Jang, M. Blanco, S. Dasgupta, D. A. Keire, J. E. Shively, A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6124.
- [12] K. E. Borbas, C. S. M. Ferreira, A. Perkins, J. I. Bruce, S. Missailidis, *Bioconjugate Chem.* **2007**, 18, 1205.
- [13] T. Gunnlaugsson, J. P. Leonard, *Chem. Commun.* **2005**, 3114.
- [14] K. Michaelis, M. Kalesse, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2243.
- [15] C. Trabaud, J. Dessolin, P. Vlieghe, M. Bouygues, J. C. Shermann, M. Camplo, J. L. Kraus, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, 7, 1353.
- [16] G. J. Bridger, R. T. Skerlj, S. Padmanabhan, S. A. Martellucci, G. W. Henson, S. Struyf, M. Witvrouw, D. Schols, E. De Clerq, *J. Med. Chem.* **1999**, 42, 3971.
- [17] Y. Inoue, E. Kimura, *Biol. Pharm. Bull.* **1998**, 19, 456.
- [18] D. J. Kong, L. H. Meng, J. Ding, Y. Y. Xie, X. Y. Huang, *Polyhedron* **2000**, 19, 217.
- [19] a) R. M. Izatt, K. Pawlack, J. S. Bradshaw, R. L. Brüning, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2529; b) K. P. Wainwright, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 166, 35; c) M. Meyer, V. Dahaoui-Gindrey, C. Lecomte, R. Guillard, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 180, 1313.
- [20] M. V. Baker, D. H. Brown, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **2002**, 55, 655.
- [21] Spectral Database for Organic Compounds, SDBS; see: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng
- [22] J. S. Thompson, R. L. Harlow, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3522.
- [23] T. J. Atkins, J. E. Richman, W. F. Bulkowski, *J. Org. Chem.* **1978**, 58, 86.
- [24] J. E. Richman, T. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2268.
- [25] D. Parker, *Macrocyclic Synthesis. A Practical Approach*. Oxford University Press, Oxford, **1996**.
- [26] S. W. Kohl, K. Kuse, M. Hummert, H. Schumann, C. Mügge, K. Janek, H. Weißhoff, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 397.
- [27] SMART, SAINT, Software Reference Manual (version 4.0), Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (USA) **1996**.
- [28] G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1996**.
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Reference Manual (version 5.1), Bruker AXS, Madison, WI (USA) **1997**.
- [31] K. Brandenburg, DIAMOND, Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz GbR, Bonn (Germany) **1999**.